

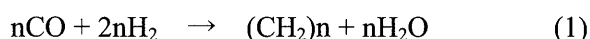
環境調和型液体燃料製造のための新規ナノ構造触媒の開発

研究代表者 理工学研究部（工学） 椿 範 立

1 プロジェクトの背景・目的

バイオマス等の再生可能資源から、合成ガス(一酸化炭素と水素の混合ガス)を原料として作られる液体燃料は、炭酸ガスを発生しない燃料として認められており、その有効な製造方法の開発が求められている。合成ガスから液体燃料を作る反応として、フィッシャー・トロプシュ合成反応があるが、作られる液体燃料は硫黄分、窒素分及び芳香族化合物を含まないため、環境対応型のクリーンな燃料である。本研究では、この環境対応型の燃料合成のため、異なる機能を持つ複数の触媒を一体化して、多機能なカプセル型の新規触媒の開発を行った。コア-シェル型構造を持つカプセル型の触媒反応場は、コアである触媒とシェルに用いる触媒膜に、各々別の反応をさせると共に *in situ* 分離機能を与えることにより、新しい触媒反応インテグレーションシステムの創成、およびシンプル且つマイクロ化した反応分離プロセスが可能になる。従来の触媒膜の生成技術では、大面積のゼオライト膜の製造は困難であるため、膜調製が容易な小さな触媒粒子表面上にゼオライト膜を生成させ、ゼオライト膜を持つカプセル型の触媒反応場を設計した。触媒と原料分子あるいは生成物分子の間の相互作用を検討する事により、各種ゼオライト膜またはメソポーラス膜を触媒ペレット表面へ構築し、より多彩なカプセル触媒の実現とともに、連続反応をはじめ、複数の化学反応を一括完成できる普遍的システムを追及する。

本年度は、フィッシャー・トロプシュ(FT)合成反応により、一段階でガソリンに相当する液体燃料を合成できるカプセル触媒の開発及び、一段階でジメチルエーテル(DME)の合成が可能なカプセル触媒の開発を行った。FT 合成による液体燃料及び DME は原料として合成ガスを用いるため、石油の代替効果は非常に大きい。FT 合成反応は(1)式のように進み、一酸化炭素と水素から直鎖炭化水素が生成する。直鎖炭化水素は、オクタン価がゼロであるため、



ガソリンとして用いるためには、改質する必要がある。通常は直鎖炭化水素を合成し、次に固体酸触媒で改質反応を行う。しかし、カプセル触媒を用いることにより、直鎖炭化水素の合成と改質反応を同時に行い、ガソリンに相当する液体燃料の製造ができる。カプセル触媒を用いる FT 合成反応の過程図を、図 1

に示す。合成ガスはゼオライト膜を通過し、コアの FT 合成触媒に到達し、直鎖炭化水素を生成する。生成した全ての直鎖炭化水素は粒子外へ拡散していく過程において、ゼオライトのトンネル構造及び酸触媒作用により、改質反応を受け、ガソリンに相当する軽質イソパラフィンとなる。

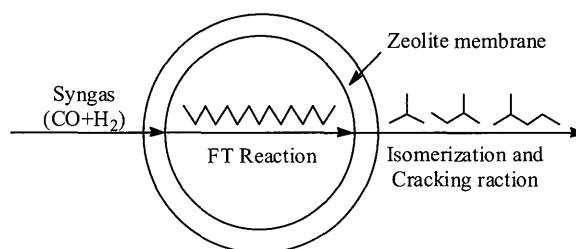


図 1 カプセル触媒の構造と反応

DME は(2,3)式の様に合成ガスから、メタノールを経て合成される。物性は LPG によく似ていることから、LPG 代替燃料として期待されており、現在 DME は合成ガスから得られるメタノールの酸触媒による脱水反応で作られている。このため、コアにメタノール合成触媒を、シェルに固体酸触媒を持つカプセル触媒で、合成ガスを反応させると合成ガスはゼオライト膜を通過し、コアの触媒に到達し、メタノールを生成する。生成した全てのメタノールは粒子外へ拡散していく過程において、ゼオライト膜の酸触媒により、脱水反応を受け、DME を生成すると考えられる。

1 軽質イソパラフィン合成用カプセル触媒の合成

コアのFT合成触媒としてCo/Al₂O₃を用い、βゼオライト皮膜を水熱合成で生成させたカプセル触媒を調製した。以前のHZSM-5 膜の調製とは異なり、コア触媒上へのゼオライト膜の調製は困難であり、コア触媒をテンプレートで前処理することにより、βゼオライト皮膜を調製できた。このカプセル触媒を用いてFT合成を行った結果をTable 1 に、炭化水素の選択率をFig.2 に示す。比較のため、元のCo/Al₂O₃FT触媒と、βゼオライトとFT触媒を物理混合した触媒結果も示す。CO転化率は84%から74.3%へと元のFT触媒よりも低下し、カプセル触媒では若干CO転化率が低下することが分かった。しかし、副生成物であるメタンと二酸化炭素の選択率がカプセル触媒では各々、8.3%、2.1%減少したことから、目的とする炭化水素の生成に対する活性は、ほぼ同じと思われる。分枝炭化水素の生成を調べるため、C₄以上のイソパラフィンとノルマルパラフィンの比(Ciso/Cn)を調べた。カプセル触媒ではCiso/Cnが2.34と等量のゼオライトを含む物理混合触媒の1.44よりはるかに高く、イソパラフィンを効率よく生成することが分かった。Fig. 2 に示すように、FT触媒と物理混合した触媒ではC₂₀程度までの長鎖炭化水素が生成しているが、カプセル触媒ではC₁₂以上の炭化水素は生成していない。これはカプセル触媒では、FT合成で生成する炭化水素は必ずゼオライトの細孔を通り、水素化分解と異性化反応を受けるためであると思われる。長鎖炭化水素ほどゼオライトの細孔構造内での滞留時間が長くなるため、長鎖の炭化水素はほとんど生成しなかったと

Table 1 Performance of Capsule Catalyst on FT Synthesis

Catalyst	CO Conv. / %	Selectivity / %		Ciso / Cn**
		CH ₄	CO ₂	
Co/Al ₂ O ₃	84.0	21.9	4.8	0.19
Physical mixture* (β-Zeolite-Co/Al ₂ O ₃)	80.8	16.6	3.9	1.44
Capsule* (β-Zeolite-Co/Al ₂ O ₃)	74.3	13.6	2.7	2.34

1.0MPa; 533 K; W_{cat}/F(CO+H₂) = 5 gh/mol

*: Zeolite amount is 20 wt%.

**: Ratio of isoparaffins to n-paraffins of C₄+ hydrocarbons

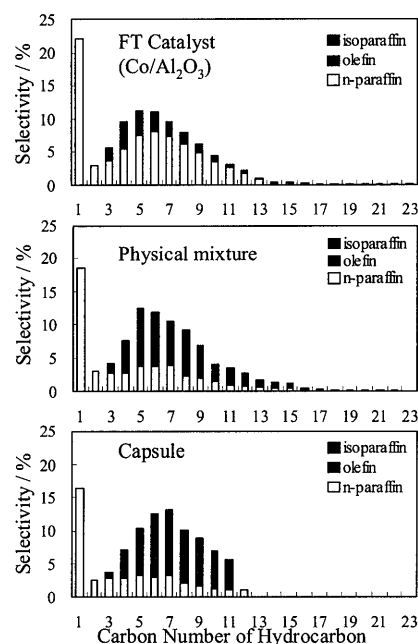


Fig.2 Hydrocarbon Distribution

考えられる。Ciso/Cn がカプセル触媒で高かったのも、生成する炭化水素は全てゼオライトの細孔を通るためと推察される。

2 DME 直接合成用カプセル触媒の合成

DME の直接合成のためのカプセル触媒も合成した。この触媒はコアにメタノール合成触媒、シェルに固体酸触媒 (HZSM-5) を持つカプセル触媒で、合成ガスはコアの触媒でメタノールを生成し、シェルの HZSM-5 を通って、触媒外に拡散する際、ゼオライトの酸触媒作用により、脱水反応を受け、DME を生成すると考えられる。本研究ではコアに市販のメタノール合成触媒である ICI 触媒を用い、先ずアルミナを含まないシリケート膜を水熱合成で調製

してから、HZSM-5 膜を調製し、カプセル触媒を合成した。Tables 2 と 3 に DME 合成の反応結果を示す。比較のため、ICI 触媒及び ICI と HZSM-5 を混合した物理混合触媒の反応結果も示す。今回の反応条件では、ICI 触媒の総炭素転化率は 41.5% と高く、ほぼ選択的にメタノールを生成した。カプセル触媒では総炭素転化率は 21.0% と低下したが、目的とする DME の選択率は 78.6% と、物理混合触媒の 40.5% よりもはるかに高かった。カプセル触媒のシリカアルミナ比が物理混合触媒よりも高いことから、酸性度は物理混合触媒よりも低い事が分かるが、DME 選択率は高かった。これはカプセル触媒では、生成する全てのメタノールはゼオライトの細孔を通して脱水反応を受けるのに対して、物理混合触媒ではメタノールは拡散によってのみゼオライトの細孔に入り、脱水反応を受けるため、一部のメタノールしか脱水反応を受けないため、カプセル触媒の方が DME の選択率が高くなると考えられた。

3、プロジェクト成果

以上のように、 β -ゼオライト膜を持つカプセル触媒は、一段階の FT 反応でガソリン留分に相当する軽質分枝炭化水素を高い収率で生成した。また、DME の直接合成用のカプセル触媒でも、DME 選択率が高く、すぐれた触媒であることも分かった。この触媒を工業用触媒として、実用化に向けての研究を、行う予定である。カプセル触媒では、シェル部分の触媒が持つ触媒作用及び、形状選択的作用を、物理混合触媒よりも強く受けることが明らかになったため、コア、シェル部分の触媒を適切に選択し、更に高活性な触媒開発を行いたい。

4、プロジェクト成果の応用・効果・構想

今回開発した β -ゼオライト膜を持つカプセル触媒は一段階の FT 反応で、ガソリン留分に相当する軽質分枝炭化水素を高い活性で合成することが出来た。また、DME の直接合成も高い選択率で、行うことができることが分かった。これらの触媒の工業化に向けて企業と共同研究を行い、商品化を行いたい。原油価格が高騰する現在、実質的に炭酸ガスを出さないバイオマスから合成ガスを経由してガソリンや DME を直接合成することで、ビジネス的にも大変有意義である。環境とエネルギー両方とも大きな市場がある。

Table 2 Performance of Capsule Catalyst on Direct DME Synthesis

Catalyst	Si/Al ₂ ^a	Zeolite Amount/wt%	Conversion / %		
			CO	CO ₂	Total
ICI	-	-	44.0	25.6	41.5
Physical mixture					
HZSM-5/ ICI	163	10.0	58.1	-3.3	49.7
Capsule					
HZSM-5/ICI	203	9.4	27.6	-20.8	21.0

Reaction conditions: W/F=10g.h/mol, 5.0MPa, 523K, Syngas composition: Ar 3.0%, CO 32.6%, CO₂ 5.2%, H₂Balance.

Table 3 Products selectivity (%) of Direct DME Synthesis

Catalyst	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	MeOH	DME	C ₄ H ₁₀	Other
ICI	0.8	0.4	0.1	97.4	0.3	1.0	0.0
Physical mixture							
HZSM-5/ ICI	0.3	0.2	0.1	57.3	40.5	0.3	1.3
Capsule							
HZSM-5/ICI	0.0	0.0	0.0	21.4	78.6	0.0	0.0